


PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|---|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : <p style="text-align: center; font-weight: bold;">C08G 18/10, B65D 83/14, C08J 9/12</p> | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/04069 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Januar 2000 (27.01.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/04811 (22) Internationales Anmeldedatum: 8. Juli 1999 (08.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 31 285.7 13. Juli 1998 (13.07.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): RATHOR AG [CH/CH]; Rütistrasse, CH-9050 Appenzell (CH). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SOMMER, Heinrich [DE/CH]; Brand, Rinkenbach, CH-9050 Appenzell (CH). PAULS, Mathias [DE/CH]; Scheregg 15, CH-9057 Weissbad (CH). (74) Anwalt: SCHNEIDERS & BEHRENDT; Huestrasse 23, D-44787 Bochum (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). <p style="text-align: center;"> Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> </p> | |
| (54) Title: PREPOLYMER MIXTURES WITH SILANE-TERMINATED PREPOLYMERS (54) Bezeichnung: PREPOLYMERABMISCHUNG MIT SILAN-TERMINIERTEN PREPOLYMEREN (57) Abstract <p>The invention relates to a prepolymer mixture for producing impervious and isolating foams, said prepolymer mixture containing a prepolymer compound, a pore-forming compound and traditional additives required for foam formation. The prepolymer compound is a silane-terminated polyurethane prepolymer with at least two groups $\text{Si}(\text{OR})_x(\text{R})_{3-x}$ in its molecule, R representing respectively an alkyl residue with 1 to 6 carbon atoms, and x is an integer between 1 and 3.</p> <p>(57) Zusammenfassung Prepolymerabmischung zur Erzeugung von Dicht- und Dämmschäumen, wobei die Prepolymerabmischung eine Prepolymerkomponente, eine Treibgaskomponente und zur Schaumbildung benötigte übliche Zusatzstoffe enthält, bei der die Prepolymerkomponente ein Silan-terminiertes Polyurethan-Prepolymer mit wenigstens zwei $\text{Si}(\text{OR})_x(\text{R})_{3-x}$-Gruppen im Molekül ist, wobei R jeweils für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und x eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|--------------------------------------|----|--|----|-----------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauretanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Prepolymerabmischung mit Silan-terminierten Prepolymeren

- Die Erfindung betrifft eine Prepolymerabmischung zur Erzeugung von Dicht- und Dämmschäumen, wobei die Prepolymerabmischung eine Prepolymerkomponente und eine Treibgaskomponente sowie Zusatzstoffe für die Schaumbildung enthält. Die erfindungsgemäße Prepolymerabmischung ist zur Erzeugung von feuchtigkeitshärtenden einkomponentigen und zweikomponentigen Dämmschäumen aus Druckdosen geeignet.
- 10 Dämmschäume zum Ausschäumen von Hohlräumen werden vielfach als Ortschäume aus Druckdosen unter Verwendung von Polyurethan-Prepolymerabmischungen erzeugt. Hauptsächlich Anwendungsgebiete sind das Bauwesen, aber auch technische Produkte, bei denen Hohlräume zur Vermeidung von Schwitzwassernestern verfüllt werden müssen.
- 15 Prepolymere zur Erzeugung von Polyurethan-Dämmschäumen besitzen zur Vernetzung befähigte Polyisocyanatgruppen, die mit einer Polyolkomponente oder Wasser unter Bildung des eigentlichen Polymers reagieren. Die Schaumstruktur wird durch bei der Reaktion mit Wasser erzeugtes CO₂ und/oder in der Prepolymerabmischung vorhandenes Treibgas erzeugt.
- 20 Die in den Prepolymerabmischungen zur Erzeugung von Polyurethan-Dämmschäumen vorhandenen Isocyanatgruppen sind hochreaktiv und wirken lebendem Gewebe gegenüber ausgesprochen reizend und toxisch. Soweit die Abmischungen mit Treibgasen aus Aerosoldosen abgegeben werden, besteht, insbesondere bei unsachgemäßer Handhabung, die Gefahr der

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Aerosolbildung, so daß isocyanatgruppenhaltiges Material auf die Haut und in die Atemwege gelangen kann. Dies ist hochgradig unerwünscht.

Die in Druckdosen zur Schaumerzeugung verwandten Prepolymerabmischungen auf Polyisocyanatbasis enthalten, neben relativ hochmolekularen Prepolymeren, zumeist auch nicht oder nur zu niedermolekularen Prepolymeren: abreagiertes Polyisocyanat. Diese Bestandteile der Prepolymerabmischungen bilden, wegen ihrer höheren Flüchtigkeit, das eigentliche Gefährdungspotential und sind deshalb unerwünscht. Neben diesem Gefährdungspotential, das bei sachgemäßer Handhabung eher als niedrig einzustufen ist, besteht aber bei zahlreichen Anwendern ein Akzeptanzproblem, das durch die Deklarierungspflicht derartiger Produkte als toxisch und die Einstufung der entleerten Behälter als Sonderabfall noch gefördert wird. Dies gilt insbesondere für den Heimwerker, der sein Produkt in Baumärkten bezieht.

Insgesamt haben sich aber Polyurethan-Dämmschäume außerordentlich bewährt. Diese Schäume haben - neben den bekannt guten Dämmeigenschaften - eine Reihe von weiteren positiven Eigenschaften, die ihre Anwendung für viele Einsatzzwecke gefördert haben. Dazu gehören u.a. eine außerordentlich einfache Handhabung, schnelle Aushärtung, gute Anbindung an vorhandene Strukturen, gute Füll- und Ausschäumcharakteristiken, gute Witterungsbeständigkeit und nicht zuletzt eine gute Körperverträglichkeit des ausgehärteten Produkts. In der Tat kann man fertige Polyurethan-Dämmschäume als nicht-toxisch einstufen.

Es gibt eine Reihe von Maßnahmen, die Toxizität herkömmlicher verschäumbarer Prepolymerabmischungen für Druckdosen herabzusetzen, insbesondere durch Auswahl bestimmter Polyisocyanate zur Prepolymerherstellung und durch Herabsetzung des Anteils monomerer Bestandteile in den Prepolymerabmischungen. Insgesamt sind mit diesen Maßnahmen auch Erfolge erzielt worden, jedoch löst dies nicht das oben erwähnte Akzeptanzproblem, da derartige "entschärfte" Abmischungen nach wie vor isocyanathaltig sind.

Es wäre deshalb wünschenswert, über Prepolymerabmischungen zu verfügen, die Dämmschäume bilden, die die Eigenschaften herkömmlicher Polyurethanschäume aufweisen, jedoch im Prepolymer nicht mehr über freie Isocyanatgruppen verfügen.

- 5 Insbesondere sollen solche Prepolymerabmischungen aus Aerosol- bzw. Druckdosen herkömmlicher Art, d.h. ohne daß die Technik verändert werden muß, ausgebracht werden können. Die Handhabung solcher Schäume sollte in allen Punkten denen herkömmlicher Produkte entsprechen.

- 10 Einkomponenten-Polyurethanschäume werden zumeist durch Ausbringung der Prepolymerzusammensetzung aus Aerosoldosen mit Hilfe von Treibmitteln an Ort und Stelle mit einem Raumgewicht von 10 bis 50 g/l verarbeitet. Diese sogenannten 1K-Schäume sind feuchtigkeitshärtend, d.h., sie können alleine mit der in der Luft enthaltenen Feuchtigkeit aushärten.

- 15 Zweikomponenten-Polyurethanschäume benötigen zum Aushärten der Prepolymerzusammensetzung eine zweite reaktive Komponente, in der Regel ein Polyol, Polyamin oder Wasser, die unmittelbar vor der Schaumbildung zugesetzt werden muß. Die Aushärtung dieser sogenannten 2K-Schäume kann durch Katalysatoren beschleunigt werden. Raumgewichte bei 2K-Schäumen liegen typischerweise bei 10 bis 100 g/l.

- 20 Übergangsformen zwischen 1K- und 2K-Schäumen sind möglich. In diesem Fall wird dem Prepolymer vor dem Ausbringen eine zur Umsetzung der Isocyanatgruppen nicht ausreichende Menge einer zweiten Komponente, wie vorstehend genannt, zugesetzt. Für diese Übergangsformen hat sich die Bezeichnung "1,5K-Schäume" ausgebildet.

- 25 Soweit die Aushärtung der Schäume mit in der umgebenen Atmosphäre enthaltenem oder mit zugesetztem Wasser erfolgt, wird bei der Reaktion der Isocyanatgruppen CO_2 freigesetzt, das den Schaumbildungsprozeß bedingt oder fördert. Je nach Bedarf kann der Schaumbildungsprozeß durch Treibgase unterstützt oder herbeigeführt werden. Als Treibgase werden derzeit
30 zumeist bei Raumtemperatur gasförmige Fluorkohlenwasserstoffe, Kohlen-

wasserstoffe und/oder Dimethylether verwandt, aber auch CO_2 , N_2 oder N_2O .

Prepolymerabmischungen zur Erzeugung von Polyurethan-Dämmschäumen aus Druckdosen bestehen aus mehreren Komponenten. Zum einen sind dies
5 das eigentliche Prepolymer, das ausgehend von einem Polyisocyanat und einem Polyol erzeugt wird. Das Prepolymer enthält nach wie vor reaktive Isocyanatgruppen, die mit einem Vernetzer oder Wasser zum verschäumbaren Polymer abreagieren.

Darüber hinaus enthalten diese Prepolymerabmischungen Zusätze, wie z. B.
10 Flammenschutzmittel, Zellregulantien, Stabilisatoren, Weichmacher, Stellmittel zur Einstellung der Viskosität oder anderer wichtiger Eigenschaften sowie Katalysatoren. Zumeist sind diese Zusätze gegenüber den Isocyanatgruppen des Prepolymers unreaktiv, jedoch gibt es hier Ausnahmen, bei denen diese Zusätze reaktiv in das Produkt eingebunden werden, ohne ihre Funktion zu
15 verlieren. Zu nennen wären beispielsweise halogenhaltige Polyole, die bei der Prepolymerbildung eingesetzt werden und flammhemmend wirken.

Das Treibmittel ist die dritte Komponente der Prepolymerabmischung.

Um das erfindungsgemäße Ziel, ein verschäumbares Prepolymer ohne freie Isocyanatgruppen, zu erreichen, wird eine Prepolymerabmischung benötigt,
20 die die vorstehend genannten Eigenschaften von 1K-, 1,5K- und 2K-Abmischungen aufweist, d.h. unter üblichen und bekannten Bedingungen in eine Aerosoldose eingebracht, darin gelagert und unter Reaktion mit einer zweiten Komponente oder der Luftfeuchtigkeit ausgebracht und verschäumt werden kann.

25 Es wurde nun überraschend gefunden, daß eine Prepolymerabmischung der eingangs genannten Art, bei der das Prepolymer ein Silan-terminiertes Polyurethan-Prepolymer mit wenigstens zwei $\text{Si}(\text{OR})_x(\text{R})_{3-x}$ -Gruppen im Molekül ist, wobei R jeweils für sich für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und x eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, als

vollwertiger Ersatz für herkömmliche Polyurethan-Prepolymerabmischungen verwandt werden kann.

Die erfindungsgemäßen Prepolymerabmischungen bestehen aus der Prepolymerkomponente, einer Treibgaskomponente und Zusatzstoffen zur Einstellung der Abmischung und der erzeugten Dämmschäume.

Bei der Prepolymerkomponente der erfindungsgemäßen Prepolymerabmischung handelt es sich um ein herkömmliches Polyurethanprepolymer, dessen Isocyanatgruppen durch Silangruppen der vorstehend genannten Art ersetzt sind. Diese Silangruppen enthalten wenigstens eine Alkoxygruppe. Vorzugsweise ist das Prepolymer mit Trimethoxysilyl- oder Triethoxysilylgruppen terminiert. Alkoxysilylgruppen sind äußerst hydrolyseempfindlich und reagieren mit Wasser unter Abspaltung von Alkanol zu Siloxanen. Dabei spielt es keine Rolle, ob das Wasser als solches zugesetzt wird, als Luftfeuchtigkeit zugegen ist oder in einem angrenzenden Substrat vorhanden ist. So besteht auch eine hohe Reaktivität gegenüber Hydroxy-Gruppen enthaltenden mineralischen Materialien, wie sie vielfach in Holz, Beton oder Mauerwerk vorliegen. Die erfindungsgemäßen Silan-terminierten Prepolymere sind somit zur Vernetzung unter Ausbildung von Siloxanen und zur Anbindung an OH-Gruppen enthaltenden Substraten befähigt. Die Reaktivität mit Wasser und OH-Gruppen kann durch geeignete Katalysatoren noch beschleunigt werden. Insoweit besitzen die erfindungsgemäßen Prepolymere eine Reaktivität und Eigenschaften, wie sie Isocyanat-terminierten Polyurethanprepolymeren zu eigen ist.

Es ist festzuhalten, daß die erfindungsgemäße Prepolymere Silan-terminiert sind, im übrigen aber den Kern bz. Rücken eines herkömmlichen Polyurethan-Prepolymers aufweisen, d.h. im Kern auf der Reaktion eines üblichen Polyisocyanats mit einer üblichen Polyol beruhen.

Zur Herstellung von üblichen Prepolymeren wird zumeist von einigen wenigen gängigen Polyisocyanaten ausgegangen, wie Diisocyanatodiphenylmethan (MDI), sowohl in roher Form (roh-MDI oder technisches MDI) als auch in Form der reinen 2,4'- und 4,4'-Isomeren oder von deren Mischun-

gen. Roh-MDI enthält neben dem sogenannten Zweikern-MDI auch mehrkernige Varianten. Entsprechendes gilt für Tolylendiisocyanat (TDI), das in Form mehrerer Isomerer und auch mehrkerniger Produkte verwandt werden kann. Weitere übliche Polyisocyanate sind Isophorondiisocyanat (IPDI),
5 Diisocyanatonaphthalin (NDI), Triisocyanatotriphenylmethan und Hexamethylendiisocyanat (HDI). Polyisocyanate kommen in monomerer, dimerer, trimerer, der Biuret- und der Allophanat-Form vor und sind in diesen Formen einsetzbar. Erfindungsgemäß können daraus erhaltene Prepolymere eingesetzt werden, nachdem sie für die erfindungsgemäße Verwendung funktionalisiert worden sind.
10

Es können auch andere in der Technik bekannte Polyisocyanate eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäß jedoch aliphatische Polyisocyanate, insbesondere auch wegen der geringen Tendenz der daraus hergestellten Schäume zum Vergilben, sowie MDI und TDI.

15 Für die Herstellung der Prepolymere können übliche Polyole eingesetzt werden. Besonders geeignet sind Polyesterpolyole und Polyetherpolyole, wie sie in der Literatur vielfach beschrieben sind, insbesondere solche mit einer OH-Zahl im Bereich von 30 bis 300. Darüber hinaus können hydroxylgruppenhaltige Pflanzenöle und modifizierte hydroxylgruppenhaltige Pflanzenöle eingesetzt werden mit einer OH-Zahl im Bereich von bevorzugt 100 bis 300.
20 Besonders geeignet ist von letzteren Rizinusöl mit einer OH-Zahl von 150 bis 160 oder modifiziertes, insbesondere ethoxyliertes Rizinusöl mit einer OH-Zahl von >80.

Besonders bevorzugte Silan-Termini sind Trimethoxysilyl- und Triethoxysilylgruppen.
25

Zur Ausbringung der Prepolymerkomponente aus den Druckdosen enthält die erfindungsgemäße Prepolymerabmischung eine Treibmittelkomponente, beispielsweise niedrig siedende Fluorkohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe und/oder Ether. Besonders bevorzugt sind die Fluorkohlenwasserstoffe
30 R124, R125, R134a, R142b, R143 und R152a, die reinen Kohlenwasserstoffe Propan, Butan und Isobutan sowie Dimethylether. Weiterhin können

CO₂, N₂O oder N₂ als Treibmittel zugegen sein. Beliebige Kombinationen dieser Gase sind möglich. Bei Druckdosenformulierungen sind Treibgasgehalte von 5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Prepolymerabmischung, bevorzugt. Der Gehalt an unter den herrschenden Druckbedingungen nicht kondensierbaren Gasen sollte so bemessen sein, daß das auf den Leerraum des Druckbehälters bezogene Volumen einen Druck von etwa 8 bis 10 bar ergibt, je nach der einschlägigen nationalen Vorschrift für Druckbehälter (Aerosoldosen). Da bei der Vernetzung kein CO₂ freigesetzt wird, muß genügend Treibgas sowohl für die Ausbringung als auch für die Verschäumung vorhanden sein.

Die erfindungsgemäße Prepolymerabmischung enthält auf diesem Gebiet übliche Zusätze, wie beispielsweise Flammenschutzmittel, Zellregulantien, Schaumstabilisatoren, Viskositätsregulierer und Weichmacher. Als Flammenschutzmittel kommen u.a. auf dem Gebiet bekannte phosphorhaltige Verbindungen, insbesondere Phosphate und Phosphonate in Frage, beispielsweise Triethylphosphat oder Trichlorpropylphosphat. Diese Verbindungen haben gleichzeitig weichmachende und viskositätsregulierende Eigenschaften. Besonders bevorzugt sind Kombinationen von Phosphaten oder Phosphonaten einerseits und Polyesterolen oder Rizinusöl andererseits, die die Herstellung von flammhemmend eingestellten B2-Schäumen nach DIN 4102 erlauben. Als weitere Flammenschutzmittel können Diphenylkresylphosphat, Triphenylphosphat, Dimethylmethanphosphonat und dergleichen genannt werden. Ferner können Chlorparaffine zu diesem Zweck eingesetzt werden, wie auch halogenierte Polyester- und Polyetherpolyole, beispielsweise handelsübliches bromiertes Polyetherpolyol. Letzteres dient gleichzeitig als Polyolkomponente zur Herstellung des Prepolymers.

Als Zellregulantien werden übliche eingesetzt, wie sie beispielsweise auf Basis von Silikon im Handel erhältlich sind. In Frage kommt hier insbesondere auch vernetzungsfähiges flüssiges Polybutadien. Bei den Stabilisatoren handelt es sich um handelsübliche Silikonstabilisatoren.

Zur Erhöhung der Lagerstabilität der Prepolymerabmischungen kann es zweckmäßig sein, reaktive Silane zuzusetzen, wie Tetramethoxysilan,

Tetraethoxysilan oder auch Trimethoxymethylsilan - oder Trimethoxyvinyl, die alle geeignet sind, Wasser abzufangen. Zweckmäßigerweise liegt der Gehalt bei ≤ 3 Gew.-%, bezogen auf die Prepolymerabmischung, insbesondere bei 4 bis 1,5 Gew.-%. Der Zusatz von Vinylsilanen kann für
5 eine weitergehende Vernetzung genutzt werden-

Die Prepolymerabmischung hat, ohne zugesetzte Treibmittelkomponente, zweckmäßigerweise eine Anfangs-Gebrauchsviskosität bei 20°C von 5.000 bis 20.000 mPa.s und vorzugsweise von 8.000 bis 15.000 mPa.s. Der Gehalt an Silan-Termini, wie vorstehend definiert, beträgt in der Regel
10 5 bis 50 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Prepolymer.

Es ist zweckmäßig, der erfindungsgemäßen Prepolymerabmischung zur Förderung der Vernetzungsreaktion einen Katalysator zuzusetzen. Als Katalysatoren kommen für 1K-Druckdosenschäume insbesondere Aminverbindungen in Frage, wie beispielsweise Triethylendiamin, Trimethylaminoethylpiperazin, Pentamethyldiethylentriamin. Tetramethyliminobispropylamin und Bis(dimethylaminopropyl)-N-isopropanolamin sowie Dimorpholinodiethylether. Weitere geeignete Katalysatoren sind solche auf Basis von organischen oder anorganischen Schwermetallverbindungen, wie beispielsweise
15 Kobaltnaphthenat, Dibutylzinndilaurat, Zinnmercaptide, Zinndichlorid, Zirkontetraoctoat, Antimondioctoat, Bleidioctoat, Metall-, insbesondere Eisenacetylacetonat. Es handelt sich dabei in der Regel um die gleichen Katalysatoren, wie sie auch zur Bildung des Prepolymers eingesetzt werden können.
20

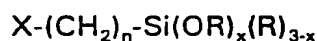
Als Katalysatoren sind auch Säuren geeignet, z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Dibutylphosphat oder auch Benzoylchlorid, welches nach Reaktion mit Wasser HCL freisetzt, ferner allgemein Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Lewissäuren, wie die genannten Metalkatalysatoren und BF_3 , B(OR)_3 , AlCl_3 , AlMe_3 , SO_3 , Halogenwasserstoffsäuren sowie Ag- und Pt-Verbindungen.
25

Für 1,5K- und 2K-Schäume wird der Katalysator zweckmäßigerweise zusammen mit dem Vernetzer separat von der Prepolymerabmischung gehalten.
30

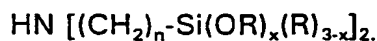
ten, etwa in einer zur Aktivierung der Prepolymerabmischung auszulösenden Vernetzerhülle. Als Vernetzer kommt insbesondere Wasser in Frage. Als Katalysator können die vorstehend genannten verwandt werden, jedoch haben sich hier insbesondere Ammonium-, Alkali- und Erdalkalihydroxide als effektive Katalysatoren herausgestellt. Besonders geeignet ist wässriges oder methanolisches KOH, beispielsweise in Form einer 1 bis 10 %igen Lösung. Generell können wässrige Lösungen oder Aufschlämmungen von Metallhydroxiden eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Silan-terminierten Prepolymere sind an und für sich bekannt, wurden jedoch bisher noch nicht zur Erzeugung von Dämmschäumen herangezogen. Sie können aus üblichen Polyurethan-Prepolymeren hergestellt werden, indem das Prepolymer mit einem geeignet funktionalisierten Silan umgesetzt wird. Bei dem Prepolymer kann es sich einerseits um ein Isocyanat-terminiertes Prepolymer handeln, andererseits aber auch um ein OH- oder NH₂-funktionalisiertes Prepolymer. OH-funktionalisierte Prepolymere werden beispielsweise bei der Reaktion von Polyisocyanaten mit einem Polyolüberschuß erhalten, NH₂-terminierte durch Umsetzung eines Isocyanat-terminierten Prepolymers mit einem Polyamin.

Zur Einführung der Silyl-Termini werden die Prepolymere mit den genannten Funktionalitäten mit einem Silan der nachstehenden Formel umgesetzt



worin R und x wie oben definiert sind, n für eine ganze Zahl von 2 bis 10 steht und X für eine mit NCO-, OH- oder NH₂-Gruppen reaktive Funktion steht. Des weiteren können polyfunktionelle Silane verwandt werden, etwa der Formel



Eine mit NCO-Gruppen reaktive Funktion weist ein reaktives Wasserstoffatom auf, d.h. eine NH₂-, NH-, OH- oder SH-Gruppe. Ferner sind mit NCO-

Gruppen reaktive Funktionen Epoxygruppen, die zu Oxazolidonen abreagieren. Als gegenüber OH- und NH₂-Funktionen des Prepolymers reaktive Gruppen kommen in erster Linie Isocyanatgruppen in Frage.

5 Im einzelnen wären als Reagentien für die Umfunktionalisierung der Polyisocyanat-Prepolymere insbesondere solche Verbindungen zu nennen, bei denen R für CH₃ oder C₂H₅ steht, x 3 ist, n 2 oder 3 ist und X für NH₂, NCO, SH, [(RO)₃Si(CH₂)_n]-NH, NHR', worin R' Alkyl, Cycloalkyl oder Aryl ist, NH-CO-NH₂, NH-(Alkyl)-NH₂, Glycidoxy, N(CH₂CH₂OH)₂ und dergleichen.

10 Die Umsetzung der Polyurethan-Prepolymere mit den funktionellen Silanen findet unter üblichen Bedingungen in einer Weise statt, daß alle funktionellen Gruppen des Prepolymers mit dem jeweils eingesetzten Silan abreagieren. Die Reaktion kann im Reaktor durchgeführt werden, jedoch auch unter üblichen Bedingungen in der Aerosoldose. Dem Fachmann sind derartige Reaktionen geläufig.

15 Bei OH-terminierten Prepolymeren muß bei Umsatz mit OCN Si(OR)₃ nur ein Teil der OH-Gruppen reagieren, das Ziel Isocyanat-frei kann auch so erreicht werden.

20 Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung vorstehend genannter Prepolymerabmischungen zur Herstellung von Schäumen, daraus hergestellte Schaumprodukte sowie 1K-, 1,5K- und 2K-Druckdosen, die die genannten Prepolymermischungen, gegebenenfalls zusammen mit einer oder mehreren weiteren separaten Komponenten, enthalten.

Die Erfindung wird durch das nachstehende Beispiel erläutert:

Beispiel 1:

25 200 g eines mit Triethoxysilylgruppen terminierten Prepolymers auf Basis von Isophorondiisocyanat und Polyetherpolyolen werden in einer handelsüblichen Zweikomponenten-Druckdose mit 2,5 g Silikonstabilisator versetzt.

In die Vernetzerhülse werden 5g 7%ige KOH gegeben. Die Druckdose wird verschlossen und mit 20 g Isobutan versetzt.

Nach dem Auslösen der Dose wird kräftig geschüttelt und das Ventil geöffnet. Es ergibt sich ein weich-elastischer Schaum, der in seiner Feinstruktur
5 Schaumzellen mit Stegen und Fenstern erkennen läßt.

Die Vernetzung der Prepolymerabmischung mit dem Inhalt der Vernetzerhülse ist außerordentlich schnell und nach 60 sek. praktisch abgeschlossen. Die Reaktionszeit kann durch Verwenden langsamer wirkender Katalysatoren, wie beispielsweise Dibutylzinndilaurat verlängert werden.

10 **Beispiel 2 und 3:**

Ein 1K-Prepolymerzusammensetzung wurde aus den folgenden Komponenten hergestellt:

Prepolymer 1:

15 TDI-Prepolymer mit einem NCO-Gehalt von 10,5 %, hergestellt durch die Umsetzung von 2,4-Toluylendiisocyanat im 20fach molarem Überschuß mit einem Polypropylenglykol der Molmasse (Gewichtsmittel) 400 g/mol und nachfolgender Entfernung des überschüssigen Diisocyanats mittels Dünnschichtdestillation, TDI-Gehalt < 1 %.

Prepolymer 2:

20 Herstellung wie Prepolymer1, das Polypropylenglykol ist ein 1:1-Gemisch aus einem Polypropylenglykol mit Molgewicht (Gewichtsmittel) von ca. 1000 g/mol und einem Polypropylenglykol mit eine Molgewicht von ca. 2000 g/mol, NCO-Gehalt ca. 3,5 %, TDI-Gehalt < 1 %.

Silquest A-1170:

25 Bis-(trimethoxysilylpropyl)-amin, Firma Witco

Dynasilan VTMO:

Vinyltrimethoxysilan, Hüls AG

Tegostab:

Silikonschaumstabilisator, Firma Goldschmidt

5 Treibgas Mischung:

R 134a, R 152a, Dimethylether im Verhältnis 3:6:1

Die Propolymere werden zusammen mit allen Additiven in die Dose gefüllt, das Ventil aufcrimpt, mit Treibgas beaufschlagt und solange geschüttelt, bis sich das Treibgas mit dem Prepolymer vermischt hat. Dann wird das
10 Aminosilan durch das Ventil in ca. drei Portionen nachgedrückt, so daß sich die Dose durch die Reaktion von Amin mit Isocyanat nicht über 40°C erwärmt. Um eine Verdünnung herbeizuführen, kann es vorteilhaft sein, das Amin in verflüssigtem Treibgas zu lösen und zusammen mit der Treibgas Mischung zuzugeben.

15 Dies Vorgehensweise ist dann besonders vorteilhaft, wenn Isocyanatprepolymere mit hohem Isocyanatgehalt bereits eine hohe Viskosität aufweisen (Prepolymer 1 mit ca. 50000 mPas/45°C) und eine weitere Umsetzung mit Aminosilan außerhalb der Dose zu nicht mehr handhabbaren Produkten führen würde.

20 Im Gegensatz zum ersten Beispiel mit der 1,5K-Dosenformulierung wird durch den Einsatz von Prepolymeren mit einem höheren NCO-Gehalt sowie durch den Einsatz eines Aminosilans mit zwei Trimethoxysilylgruppen eine höhere Vernetzungsdichte und damit auch ein harter Schaum erhalten.

25 Die Durchhärtungsgeschwindigkeit des Schaums kann mit der Katalysatorkonzentration gesteuert werden, wie durch die Klebfreizeit deutlich wird.

| | Beispiel 2 | Beispiel 3 |
|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| Prepolymer 1 | 556 | 388 |
| Prepolymer 2 | | 194 |
| Silquest A-1170 | 259 | 209 |
| Dynasilan VTMO | 7 | 8 |
| Tegostab B 1048 | 18 | |
| Tegostab B 8404 | | 19 |
| Dibutylzinndiacetylacetonat | 11 | 27 |
| Treibgasmischung | 149 | 155 |
| Summe | 1000 | 1000 |
| | | |
| Zellstruktur | mittel-feinzellig | feinzellig |
| Klebfreizeit | ca. 20 min | ca. 5 min |
| Härte | harter nicht-spröder Schaum | halbharter, nicht-spröder Schaum |
| Aushärtezeit | ca. 24 h | ca. 24 h |

Patentansprüche

1. Prepolymerabmischung zur Erzeugung von Dicht und Dämmschäumen, wobei die Prepolymerabmischung eine Prepolymerkomponente, eine Treibgaskomponente und zur Schaumbildung benötigte übliche Zusatzstoffe enthält, enthält,
dadurch gekennzeichnet, zeichnet,
daß die Prepolymerkomponente ein Silan-terminiertes Polyurethan-Prepolymer mit wenigstens zwei $\text{Si(OR)}_x(\text{R})_{3-x}$ -Gruppen im Molekül ist, wobei
10 R jeweils für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und x eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist.
2. Prepolymerabmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Silan-terminierte Prepolymer ein Prepolymer auf Basis eines Polyisocyanats einerseits und eines Polyols, Polyetherols, Polyesterols
15 oder hydroxygruppenhaltigen Pflanzenöls andererseits ist.
3. Prepolymerabmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat Diisocyanatodiphenylmethan, Tolylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Naphthalindiisocyanat, ein Dimer, Trimer, Biuret oder Allophanat davon oder eine
20 Mischung eines oder mehrerer derselben ist.
4. Prepolymerabmischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat Diphenylmethandiisocyanat und/oder Hexamethylendiisocyanat ist.

5. Prepolymerabmischung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß x 2 oder 3 ist.

6. Prepolymerabmischung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R für Methyl und/oder Ethyl steht.

5 7. Prepolymerabmischung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibgaskomponente eine auf Basis von Kohlenwasserstoffen, fluorierten Kohlenwasserstoffen und/oder Dimethylether ist.

10 8. Prepolymerabmischung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Zusatzflammschutzmittel, Zellregulanten, Stabilisatoren, Viskositätsregulatoren und/oder Weichmacher enthält.

9. Prepolymerabmischung nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Katalysator enthält.

15 10. Prepolymerabmischung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator einer auf Basis von Aminen oder Schwermetallsalzen, Metallhydroxiden oder Säuren ist.

20 11. Druckdose, enthaltend eine Prepolymerabmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 10 zur Erzeugung von Einkomponenten-Dämmschäumen.

12. Druckdose, enthaltend eine Prepolymerabmischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 sowie, als separate zweite Komponente, eine wässrige Lösung eines Ammonium-, Alkali- oder Erdalkalihydroxids oder eine Säure, zur Erzeugung von Zweikomponentenschäumen.

13. Druckdose nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die separate zweite Komponente eine wässrige KOH-Lösung ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte: onal Application No

PCT/EP 99/04811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/10 B65D83/14 C08J9/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G B65D C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | DE 196 53 388 A (HENKEL TEROSON GMBH) 25 June 1998 (1998-06-25) column 2, line 43 -column 4, line 67 claims 1-6 | 1,8,9 |
| A | US 4 769 395 A (PAULS MATHIAS) 6 September 1988 (1988-09-06) column 1, line 20 -column 2, line 61 claims 1-5 | 1,7,9, 10,12 |
| A | EP 0 480 342 A (TBS ENGINEERING F W MUMENTHALE) 15 April 1992 (1992-04-15) page 2, line 1 -page 4, line 24 | 1-4,8,9, 11 |
| A | GB 983 850 A (DOW CORNING CORPORATION) 15 May 1961 (1961-05-15) page 2, line 7 - line 42 page 6, line 3 -page 9, line 19 | 1-3,7,9 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 October 1999

Date of mailing of the international search report

20/10/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, U

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/04811

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| DE 19653388 A | 25-06-1998 | WO 9828359 A EP 0946629 A | 02-07-1998 06-10-1999 |
| US 4769395 A | 06-09-1988 | DE 3610345 A EP 0239851 A JP 2095568 C JP 8002984 B JP 63125534 A | 23-12-1987 07-10-1987 02-10-1996 17-01-1996 28-05-1988 |
| EP 0480342 A | 15-04-1992 | DE 4032294 A DE 59108432 D | 16-04-1992 06-02-1997 |
| GB 983850 A | | NONE | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04811

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/10 B65D83/14 C08J9/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G B65D C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| A | DE 196 53 388 A (HENKEL TEROSON GMBH) 25. Juni 1998 (1998-06-25) Spalte 2, Zeile 43 - Spalte 4, Zeile 67 Ansprüche 1-6 | 1,8,9 |
| A | US 4 769 395 A (PAULS MATHIAS) 6. September 1988 (1988-09-06) Spalte 1, Zeile 20 - Spalte 2, Zeile 61 Ansprüche 1-5 | 1,7,9, 10,12 |
| A | EP 0 480 342 A (TBS ENGINEERING F W MUMENTHALE) 15. April 1992 (1992-04-15) Seite 2, Zeile 1 - Seite 4, Zeile 24 | 1-4,8,9, 11 |
| A | GB 983 850 A (DOW CORNING CORPORATION) 15. Mai 1961 (1961-05-15) Seite 2, Zeile 7 - Zeile 42 Seite 6, Zeile 3 - Seite 9, Zeile 19 | 1-3,7,9 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Oktober 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/10/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, U

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/04811

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|---|--|
| DE 19653388 A | 25-06-1998 | WO 9828359 A EP 0946629 A | 02-07-1998 06-10-1999 |
| US 4769395 A | 06-09-1988 | DE 3610345 A EP 0239851 A JP 2095568 C JP 8002984 B JP 63125534 A | 23-12-1987 07-10-1987 02-10-1996 17-01-1996 28-05-1988 |
| EP 0480342 A | 15-04-1992 | DE 4032294 A DE 59108432 D | 16-04-1992 06-02-1997 |
| GB 983850 A | | KEINE | |